

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-101118

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

D01F 9/14  
C01B 31/04  
C10C 3/02  
D01F 9/145

(21)Application number : 04-267842

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1992

(72)Inventor : ARAI YUTAKA  
NISHIKAWA YOSHITOSHI  
MIURA KUNIO

## (54) PRODUCTION OF CARBON FIBER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a carbon fiber excellent in opening properties suitable for producing prepreg with good productivity.

CONSTITUTION: This method for producing carbon fiber is to continuously burn carbonized fiber yarn while applying 1.5-10kgf/mm<sup>2</sup> tension thereto in subjecting pitch fiber using mesophase pitch as a raw material to the oxidizing treatment in an oxidizing gas atmosphere containing nitrogen dioxide and oxygen, burning the resultant oxidized fiber at  $\geq 350$  to  $< 400^{\circ}$  C for  $\geq 10$ min in an inert atmosphere, then continuously carbonizing the obtained fiber at 800-1250 $^{\circ}$  C temperature, thereby providing carbon fiber yarn having  $\geq 15$ kgf/mm<sup>2</sup> breaking strength thereof and carrying out the graphitization of the carbonized fiber yarn so as to afford 1500 $^{\circ}$  C final temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2695355

[Date of registration] 12.09.1997

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-101118

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/14	5 1 1	7199-3B		
C 0 1 B 31/04	1 0 1 A			
C 1 0 C 3/02	A	6958-4H		
D 0 1 F 9/145		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-267842

(22)出願日 平成 4 年(1992) 9 月11日

(71)出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(71)出願人 000006644  
新日鐵化学株式会社  
東京都中央区銀座 5 丁目13番16号

(72)発明者 荒井 豊  
川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株  
式会社先端技術研究所内

(72)発明者 西川 俊寿  
姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本製鐵株  
式会社広畑製鐵所内

(74)代理人 弁理士 井上 雅生

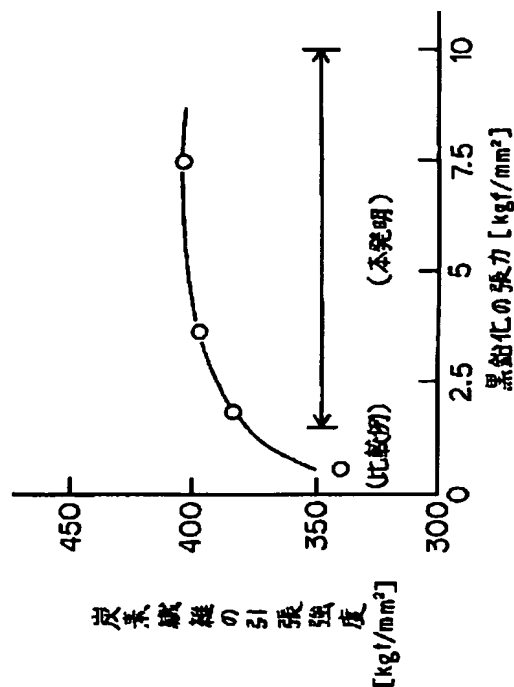
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

(57)【要約】

【目的】 プリプレグの製造に好適な開繊性に優れる炭素繊維を生産性良く製造する。

【構成】 メソフェースピッチを原料とするピッチ繊維を、二酸化窒素と酸素を含む酸化性ガス雰囲気で酸化処理し、この酸化繊維を 350℃以上、400℃未満で 10min 以上不活性化雰囲気で焼成し、その後、800～1250℃の温度で連続的に炭化を行うことにより、糸条の破断強度を 15kgf/mm<sup>2</sup>以上とした炭化繊維糸条を得、該炭化繊維糸条を最終温度が 1500℃以上となる条件で黒鉛化を行う際に、該炭化繊維糸条に 1.5～10kgf/mm<sup>2</sup>の張力を加えながら連続的に焼成する炭素繊維の製造方法。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** メソフェースピッチを原料とするピッチ繊維を二酸化窒素と酸素を含む酸化性ガス雰囲気中で酸化不融化处理し、この不融化繊維を350℃以上400℃未満で10min以上不活性化雰囲気中で焼成して1次炭化し、その後、800～1250℃の温度で5秒～2分間連続的に2次炭化を行うことにより、糸条の破断強度を15kgf/mm<sup>2</sup>以上とした炭化繊維糸条を得、該炭化繊維糸条を最終温度が1500℃以上となる条件で焼成して黒鉛化を行なう際に該炭化繊維糸条に1.5～10kgf/mm<sup>2</sup>の張力を加えながら連続的に焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は炭素繊維の製造方法に関するものであり、特に種々のピッチから炭素繊維を安定して、大量に製造しかつ、プリプレグの製造に好適な開繊性に優れる炭素繊維を製造する方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 炭素繊維は、比強度および比弾性率の高い材料で近年、航空宇宙分野、自動車工業、その他の工業分野で、強く軽い素材として注目を浴びている。

**【0003】** このような分野では高強度、高弾性率でありながら安価な材料が望まれている。

**【0004】** 現在、炭素繊維はポリアクリルニトリル(PAN)を原料とするPAN系炭素繊維とピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維が製造されているが、現状では高強度、高弾性率の高性能炭素繊維としては主にPAN系炭素繊維が使用されている。

**【0005】** しかしながら、PAN系炭素繊維は超高弾性率なものを製造するには限界があり、超高弾性率炭素繊維はピッチ系炭素繊維の独壇場となっている。

**【0006】** これらの炭素繊維は、通常一方向プリプレグと呼ばれる、炭素繊維を一方向に引き揃えならべたものに樹脂を含浸させた中間体を作成し、このプリプレグを積層することで複合材料とする方法が広く一般的に行われている。

**【0007】** この場合、プリプレグに好適な炭素繊維としては、繊維束に毛羽がなく開繊性に優れ、かつ長尺であることを要求されるのである。

**【0008】** しかしながらピッチ繊維は脆弱であり、さらに中間工程品である不融化繊維もその強度が5～10kgf/mm<sup>2</sup>と著しく脆いために、その繊維が100～1000本集合した、不融化繊維糸条はその取扱が難しく、長尺な繊維の製造が困難であったり、毛羽立ちが多いとの問題があった。

**【0009】** 脆弱なピッチ繊維から長尺な繊維を得る方法としては、特公昭51-12740号公報には、紡糸した繊維を金網のカゴに堆積し、これを金網ごと不融化し、さらに700℃以上の温度で炭化を行い繊維引張強

度を高め、その後さらに線状に1500℃の温度で炭化を行なう方法が開示されている。

**【0010】** しかしながらこの方法では、最初の炭化の段階で糸条に堆積時の癖がつき、この癖がその後の炭化でもなかなか元に戻らず、したがって糸条の毛羽と開繊性の点で劣る繊維が得られるのみであった。

**【0011】** 又、特開昭60-126324号公報には、炭化处理温度が500～600℃の間で繊維の破断伸びが著しく向上する点が存在し、この破断伸びが大きいことを利用してこの温度領域で炭化を行い、その後繊維糸条を緊張下にさらに高温雰囲気中で炭化、黒鉛化を行いフィラメント揃いのよい炭素繊維束を製造する方法が記載されている。

**【0012】** 又、特開昭62-133123号公報には不融化繊維に耐熱性の油剤をつけて集束させた後で、熱処理温度400～1800℃で炭化处理し、その後、3000℃以下の温度で、フィラメントあたり0.001～0.2gの張力を加え焼成する方法が開示されている。

**【0013】** しかしながらこの方法では、不融化糸につけた油剤が炭化、黒鉛化の際に分解し、炉内の汚染等が生じたり、繊維に付着した油剤が炭化し、融着して開繊性に問題を生じたりした。

**【0014】** 特開昭64-33214号公報では不融化後繊維が収縮する間、すなわち1300～1500℃以下の温度では0～50mg/デニールの張力で炭化し、その後自発伸長率より0.1～1.2%高い延伸率で黒鉛化する方法が開示されている。

**【0015】** しかしながら、この方法では、二酸化窒素を含むガスで不融化を行なった場合、開繊性に優れる繊維を安定的に得ることができなかった。

**【0016】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、二酸化窒素ガスを用いて得られた不融化繊維を炭化、黒鉛化する際に、長尺な糸条を効率的に生産し、かつ得られる炭素繊維の糸条が開繊性に優れ、毛羽の少ない高品位な炭素繊維を得る方法を提供することを目的とする。

**【0017】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、メソフェースピッチを原料とするピッチ繊維を、二酸化窒素と酸素を含む酸化性ガス雰囲気中で酸化処理し、この酸化繊維を350℃以上、400℃未満で10min以上不活性化雰囲気中で焼成し、その後、800～1250℃の温度で連続的に炭化を行うことにより、糸条の破断強度を15kgf/mm<sup>2</sup>以上とした炭化繊維糸条を得、該炭化繊維糸条を最終温度が1500℃以上となる条件で黒鉛化を行なう際に、該炭化繊維糸条に1.5～10kgf/mm<sup>2</sup>の張力を加えながら連続的に焼成することを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

**【0018】** 以下、本発明について詳細に説明する。

【0019】本発明の炭素繊維の出発原料であるピッチは、コールタール、コールタールピッチ等の石炭系ピッチ、石炭液化ピッチ、エチレンタールピッチ、流動接触触媒分解残渣油から得られるデカントオイルピッチ等の石油系ピッチ、あるいはナフタレン等から触媒などを用いて作られる合成ピッチ等、各種のピッチを包含するものである。

【0020】本発明の炭素繊維に使用されるメソフェーズピッチは、前記のピッチを、従来公知の方法でメソフェーズを発生させたものである。

【0021】メソフェーズピッチは、紡糸した際のピッチ繊維の配向性が高いものが望ましく、このためメソフェーズ含有量は40%以上、より好ましくは70%以上含有するものが望ましい。

【0022】また、本発明で用いるメソフェーズピッチは、軟化点が200~400℃、より好ましくは250~350℃のものがよい。

【0023】前記メソフェーズピッチを、これまで知られている方法にて、熔融紡糸を行うことにより、ピッチ繊維が得られる。

【0024】例えば、前記メソフェーズピッチを、粘度100ポイズ~2000ポイズを示す温度で、口径0.1mm~0.5mmのキャピラリーから、圧力0.1~100kgf/cm<sup>2</sup>程度で押し出しながら100~2000m/minの引き取り速度で延伸し、繊維径が5~20μmで、これらが1000~100,000本集まったピッチ繊維の束（繊維糸条）を得る。

【0025】このとき、従来から一般的に知られる油剤で集束を行なっても良いが、本発明の場合、油剤を用いない方が、より好ましい結果が得られる。

【0026】つぎにピッチ繊維糸条は、二酸化窒素濃度が2~10体積%、酸素濃度が2~20体積%、必要に応じて水蒸気を2~10体積%加え、残りのガスを窒素等の不活性ガスとした混合ガス雰囲気下で、温度100~320℃、処理時間30~300min、好ましくは40~200minの条件で不融化する。

【0027】この不融化糸を350℃以上400℃未満の温度で、10min以上、窒素ガス等の不活性雰囲気中で最初の炭化（本発明では便宜上1次炭化と呼ぶ）を行なうことが肝要である。

【0028】図1に不融化繊維を1次炭化温度を変えて炭化した際の繊維の破断伸びと、3,000本の繊維が集合した炭化繊維糸条の破断強度を測定した結果を示した。

【0029】単繊維の破断の伸びの平均値は、500℃程度の炭化温度で最大値を示すが、炭化繊維糸条の破断強度は不融化糸から390℃の焼成温度で緩やかに向上し、400℃以上で急激に強度が減少することがわかる。

【0030】原因は定かではないが、単繊維の平均強度

および破断伸びは、炭化温度の上昇と共に向上するものの、そのばらつきは大きくなる。

【0031】400℃未満の炭化温度では、単繊維の強度、破断伸び共に400~500℃程度の炭化糸に比べ小さいものの、ばらつきは少なく、糸条にした際の強度発現率が高いものと考えられる。

【0032】しかも、400℃以上の炭化温度では、炭化の過程で繊維長さが約3.2%、500℃では4.5%程度収縮する。

【0033】したがって、糸条内の単繊維の長さが炭化時の収縮により不均一となり、繊維の揃いが乱れ炭化繊維糸条の強度が著しく低下したり、最終製品である炭素繊維あるいは黒鉛化繊維の品質を著しく低下させるので、1次炭化は400℃未満で行うのがよい。

【0034】一方350℃より炭化温度が低い場合、800~1200℃の温度で5秒~2分という、糸条を連続的に炭化（本発明では2次炭化と呼ぶ）を行なうと炭化の際に生じる分解物により、繊維の融着あるいは剛直といった問題が生じる。

【0035】このため、少なくとも350℃以上の温度で10min以上、好ましくは15~90分、不融化繊維を一旦1次炭化することが肝要である。

【0036】つぎに、焼成温度を800~1250℃、好ましくは1000~1200℃の温度で、不活性ガス雰囲気下で、2次炭化を行なう際に、好ましくは50~1,000gf/mm<sup>2</sup>、より好ましくは60~800gf/mm<sup>2</sup>の張力を加えながら焼成を行なうことにより、400℃以上の炭化温度で生じる繊維長さ方向の収縮を均一にすることが可能となり、糸揃いの改善された糸条を得ることができる。

【0037】2次炭化を行なう際の張力が50gf/mm<sup>2</sup>未満では繊維糸条の揃いは改善されず、また1000gf/mm<sup>2</sup>超では2次炭化中に糸条が破断し易くまた、毛羽の発生も多くなる。

【0038】2次炭化の処理温度が800℃より低い場合、2次炭化繊維糸条の強度が15kgf/mm<sup>2</sup>よりも小となり、次工程である黒鉛化工程で開繊性を改善するほどの張力を与えることが困難となる。

【0039】一方、2次炭化の最高温度が1250℃を超えると、黒鉛化工程で張力を加え焼成しても開繊性の改善が不十分となる。

【0040】2次炭化は糸状を線状に繰り出して、800~1250℃で5秒~2分間、連続的に搬送させながら行うのが好ましい。

【0041】次に黒鉛化工程（本発明では2次炭化後の炭化、黒鉛化を総称して黒鉛化と呼び、得られる繊維は炭素繊維と呼ぶ。）では、不活性ガス雰囲気下、1300℃以下の温度から、昇温して最高温度1500℃以上、好ましくは1800℃以上とした黒鉛化炉内を2次炭化繊維糸条に1.5~10kgf/mm<sup>2</sup>、好ましく

は1.5~7.5kgf/mm<sup>2</sup>の張力を加えながら連続的に焼成することで、開繊性に優れる、高品位な炭素繊維を得ることが可能となる。

【0042】繊維がまだ収縮を起こそうとする1300℃以下の温度から張力を加えながら黒鉛化を行い、かつ最高到達温度を1500℃以上としないと開繊性が向上するほどの、繊維の引き揃えは困難であり、また、この時の張力が1.5kgf/mm<sup>2</sup>未満では加える張力が不十分であり、10kgf/mm<sup>2</sup>を超えると加える張力が過大で、黒鉛化炉内で糸条の破断が頻繁に生じるため好ましくない。

【0043】黒鉛化に要する時間は1500℃以上で通常5秒~2分程度である。

【0044】なお、2次炭化炉と黒鉛化炉は独立しており、2次炭化炉で一旦、ポビンに巻とる、あるいは収納容器に収納して、これから繊維を繰り出し黒鉛化炉に供してもよいし、2次炭化炉と黒鉛化炉を直列とし、その間にローラー等を介して繊維糸条の張力を変化させる方法をとることでもよい。

【0045】図2に本発明の方法で得られた炭素繊維と、図3に従来方法で得られた炭素繊維の開繊性試験結果を示した。

【0046】これは得られた炭素繊維糸条を長さ5cmに切断し、当該繊維を、濾紙を下部に敷いたシャーレーに入れ、MEK溶液を注いだ後、軽く振動を与えた後、濾紙を引き上げ、濾紙の上に広がった繊維の開繊状態を見たものである。

【0047】本発明で得られる繊維は、従来法に比べ繊維の広がり方が良好で、繊維に絡みや融着がなく、開繊性に優れることがわかる。

【0048】同様に図4に本発明で得られた炭素繊維の引張強度と黒鉛化時の張力の関係を示したが、本発明の方法で得られる繊維は引張強度が著しく改善され、高品位な炭素繊維が得られることがわかる。

【0049】

【実施例】以下、実施例ならびに比較例を用いて具体的に説明する。なお、本発明において、原料ピッチの特性を表わすのに用いた諸物性値は以下の定義によった。

【0050】(1) 軟化点

軟化点は、フローテスターを用いてハーゲン・ポアズイユ式から算出される、見掛けの粘度が20,000ポイズとなる温度である。

【0051】(2) トルエン不溶分、ピリジン不溶分  
トルエン不溶分、ピリジン不溶分は、JIS-K-2425(1978年)に示された方法に準じて測定した。

【0052】(3) 単糸破断伸び

単糸破断伸びは、JIS-R-7601(1986年)に示された方法に準じて測定した。

【0053】(4) 繊維糸条の破断強度

繊維糸条の破断強度は、3,000本の繊維からなる糸

条を、測定長が1mになるように、繊維糸条両端に、タブを接着剤で固定した試料を多数作成し、これを引張速度50mm/minの速度で引張り、引張破断荷重を求めた。

【0054】(5) 炭素繊維の引張強度、引張弾性率  
炭素繊維強度はJIS-R-7601(1986年)に示される、樹脂含浸ストランド法に準じて測定した。

【0055】原料としてキノリン不溶分を除去した、軟化点80℃のコールタールピッチを、触媒を用い直接水素化を行った。

【0056】この水素化处理ピッチを、常圧下480℃で熱処理した後、低沸点分を除きメソフェーズピッチを得た。

【0057】このピッチは、軟化点が304℃、トルエン不溶分が85重量%、ピリジン不溶分が40重量%、メソフェーズ含有量が95%であった。

【0058】このピッチを用いて従来公知の方法で、キャピラリー径0.14mm、ノズルホール数3000のノズルパックを有する紡糸機を用いて、メソフェーズピッチの粘度800ポイズで、糸径13μmのピッチ繊維を紡糸し、このピッチ繊維を油剤を用いずに、エアーサッカードで集束させながらケンスに収納した。

【0059】このピッチ繊維をケンスに収納したまま、空気に二酸化窒素ガスを5体積%、および水蒸気を5体積%添加した酸化ガスを、ケンス下部から吹き込みながら、150℃から300℃まで1℃/minで昇温し、そのまま300℃に30分保持して不融化繊維を得た。

【0060】この不融化繊維を収納したケンスをそのまま、窒素ガス雰囲気下におき、不融化繊維を10℃/minで昇温し、300℃~600℃まで昇温しその温度で30min保持し、1次炭化を行なった。

【0061】得られた繊維の単糸の破断伸びと、1mの長さでの繊維糸条の強度を測定した結果を図1に示した。

【0062】これらの炭化糸を入口温度が500℃出口温度が1100℃、窒素ガス雰囲気長さ2mの炉に、ケンスから繰り出した繊維糸条を線状に、張力を100kgf/mm<sup>2</sup>、速度4m/minの速度で通しながら、1100℃で10秒間、2次炭化を行ない、得られた2次炭化繊維をポビンに巻とった。

【0063】1次炭化温度が350℃未満のものは、2次炭化の際に糸条が剛直となり糸条の破断が生じた。

【0064】一方、1次炭化温度が350℃以上のものは糸条の剛直はないものの、1次炭化温度が400℃以上のものは、毛羽立ちが非常に多い2次炭化糸であった。

【0065】つぎに1次炭化温度が390℃である1次炭化繊維を原料に、2次炭化ならびに黒鉛化を行なった。2次炭化条件は入口温度は500℃で一定であり、出口温度を700~1400℃まで変化させ、この温度

で10秒間熱処理した。

【0066】また、このときの張力を100gf/mm<sup>2</sup>、速度4m/minの速度で2次炭化を行ないポビンに巻とった。

【0067】黒鉛化炉は入口温度1000℃、最高温度1900℃で16秒間熱処理し、有効炉長1mであり、張力を変化させながら速度2m/minの速度で2次炭化糸をポビンから解舒させながら線状に焼成し、表面処理、サイジングを行いポビンに巻とった。黒鉛化の張力、ならびに得られた炭素繊維の物性を第1表に記載し

た。

【0068】図2には実験No. 3の開繊性試験結果を、図3には実験No. 6の開繊試験結果を示した。また図4には実験No. 6～9の炭素繊維の引張強度と黒鉛化の張力の関係を示した。

【0069】なお、2次炭化炉における焼成温度と時間は図5のとおりであり、黒鉛化炉における焼成温度と時間は図6のとおりである。

【0070】

【表1】

第1表

	実験 No.	2次炭化 出口温度 [°C]	2次炭化繊維 糸状破断強度 [kgf/mm <sup>2</sup> ]	黒鉛化張力 [kgf/mm <sup>2</sup> ]	炭素繊維 引張強度 [kgf/mm <sup>2</sup> ]	炭素繊維 弾性率 [kgf/mm <sup>2</sup> ]	開繊性	備考
比較例	1	700	5	3.70	395	41	良	黒鉛化炉内で断糸多い
実施例	2	900	19	"	396	"	"	黒鉛化炉内で断糸なし
	3	1100	27	"	398	"	"	"
	4	1200	30	"	390	"	"	"
比較例	5	1400	35	"	360	38	悪	"
	6	1100	27	0.55	340	"	"	"
実施例	7	"	"	1.85	382	40	良	"
	8*	"	"	3.70	398	41	"	"
	9	"	"	7.50	405	"	"	"
比較例	10	"	"	15.0	-	-	-	黒鉛化炉内で断糸

\* No. 3と8は同条件

【0071】

【発明の効果】本発明により、プリプレグの製造に好適な開繊性に優れる炭素繊維を生産性良く製造できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭化処理における処理温度と強度・伸びとの関係図。

【図2】本発明法による炭素繊維の開繊性を示す平面図。

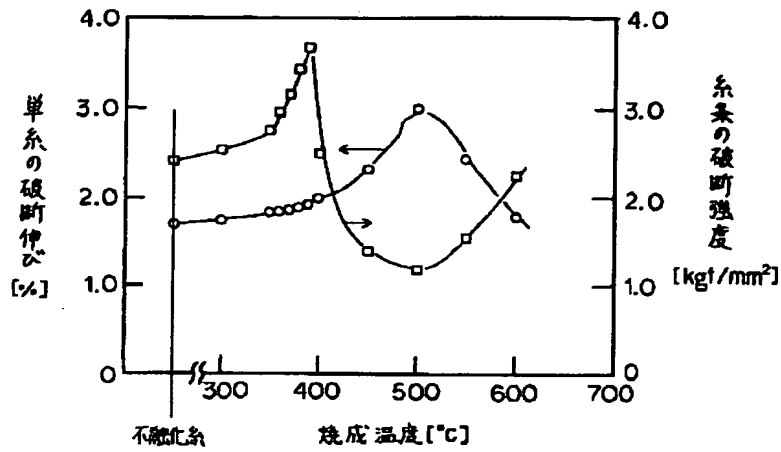
【図3】従来方法による炭素繊維の開繊性を示す平面図。

【図4】黒鉛化の張力と炭素繊維の引張強度の関係図。

【図5】実施例における2次炭化炉の焼成温度と時間の関係図。

【図6】実施例における黒鉛化炉の焼成温度と時間の関係図。

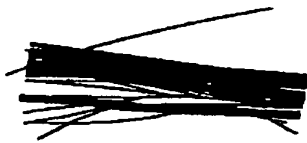
【図1】



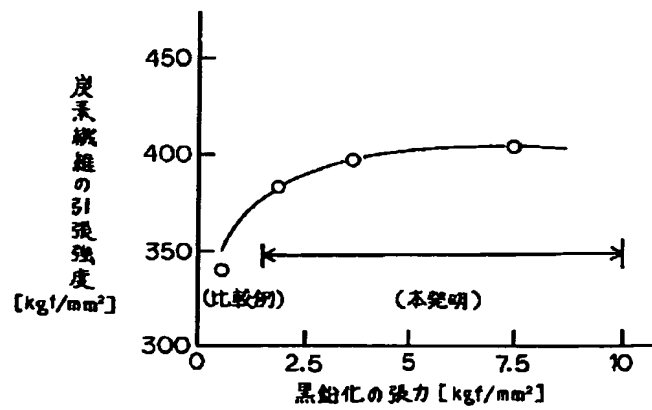
【図2】



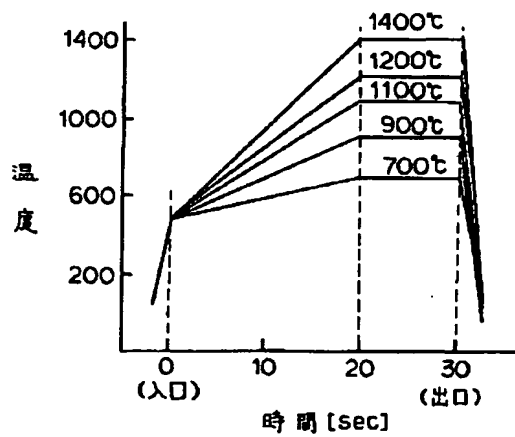
【図3】



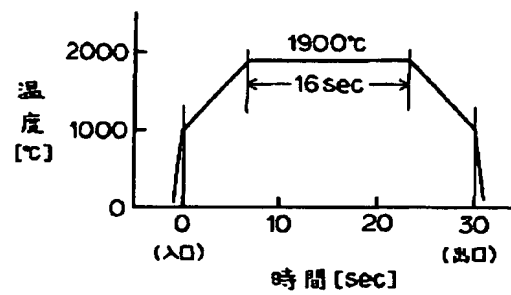
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 三浦 邦夫  
姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本製鐵株  
式会社広畑製鐵所内